

BEST AVAILABLE COPY

Mod. C.E. - 1-4 7

PCT/EP2004/011461

EP0411461

02 DEC 2004



REC'D 06 JAN 2005	
WIPO	PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

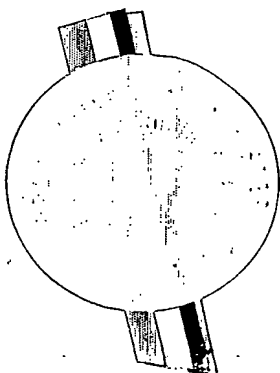
Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI 2003 A 002084.

Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati risultano dall'accluso processo verbale di deposito.



ROMA li. 18 NOV. 2004

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



IL FUNZIONARIO
Paola Giuliane
Dr.ssa Paola Giuliane

MODULO A (1/2)

MINISTERO DELLE ATTIVITA' PRODUTTIVE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI (U.I.B.M.)

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

2003A002084



A. RICHIEDENTE/I

COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1	POLIMERI EUROPA S.p.A.		
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3	01768800748
INDIRIZZO COMPLETO	A4	BRINDISI - Via E. Fermi, 4		
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	A1			
NATURA GIURIDICA (PF / PG)	A2	COD. FISCALE PARTITA IVA	A3	
INDIRIZZO COMPLETO	A4			
B. RECAPITO OBBLIGATORIO IN MANCANZA DI MANDATARIO (D = DOMICILIO ELETTIVO, R = RAPPRESENTANTE)				
COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE	B1			
INDIRIZZO	B2			
CAP/ LOCALITA'/PROVINCIA	B3			
C. TITOLO C1 "PROCEDIMENTO PER PRODURRE I-OTTENE DA BUTADIENE IN PRESENZA DI CATALIZZATORI AL TITANIO"				

D. INVENTORE/I DESIGNATO/I (DA INDICARE ANCHE SE L'INVENTORE COINCIDE CON IL RICHIEDENTE)

COGNOME E NOME	D1	DELLEDONNE Daniele
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	RIVETTI Franco
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	
COGNOME E NOME	D1	
NAZIONALITA'	D2	

E. CLASSE PROPOSTA

SEZIONE	CLASSE	SOTTOCLASSE	GRUPPO	SOTTOGRUPPO
E1 C	E2 07	E3 C	E4	E5

F. PRIORITA'

DERIVANTE DA PRECEDENTE DEPOSITO ESEGUITO ALL'ESTERO

STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	F4
STATO O ORGANIZZAZIONE	F1	TIPO	F2
NUMERO DOMANDA	F3	DATA DEPOSITO	F4
G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICROORGANISMI	G1		
FIRMA DEL / DEI RICHIEDENTE / I	Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE 		

MODULO A (2/2)

I. MANDATARIO DEL RICHIEDENTE PRESSO L'UIBM

LA/E SOTTOINDICATA/E PERSONA/E HA/HANNO ASSUNTO IL MANDATO A RAPPRESENTARE IL TITOLARE DELLA PRESENTE DOMANDA INNANZI ALL'UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI CON L'INCARICO DI EFFETTUARE TUTTI GLI ATTI AD ESSA CONNESSI, CONSAPEVOLE/I DELLE SANZIONI PREVISTE DALL'ART.76 DEL D.P.R. 28/12/2000 N.455.

NUMERO ISCRIZIONE ALBO E NOME;	I1	445 BM BORDONARO Salvatore; 495 BM CAVALIERE Giambattista; 566 BM CIONI Paolo;
DENOMINAZIONE STUDIO	I2	ENITECNOLOGIE SpA
INDIRIZZO	I3	Via F. Maritano, 26
CAP/ LOCALITÀ/PROVINCIA	I4	20097 - SAN DONATO MILANESE (MI)
L. ANNOTAZIONI SPECIALI	L1	

M. DOCUMENTAZIONE ALLEGATA O CON RISERVA DI PRESENTAZIONE

TIPO DOCUMENTO	N. ES. ALL.	N. ES. RIS.	N. PAG. PER ESEMPLARE
PROSPETTO A, DESCRIZ., RIVENDICAZ.	1		22
DISEGNI (OBBLIGATORI SE CITATI IN DESCRIZIONE)	0		0
DESIGNAZIONE D'INVENTORE	1		
DOCUMENTI DI PRIORITÀ CON TRADUZIONE IN ITALIANO	0		
AUTORIZZAZIONE O ATTO DI CESSIONE	0		

(SI/NO)

LETTERA D'INCARICO	
PROCURA GENERALE	
RIFERIMENTO A PROCURA GENERALE	SI

IMPORTO VERSATO ESPRESSO IN LETTERE

ATTESTATI DI VERSAMENTO	Euro	DUECENTONOVANTUNO/80.-
Foglio Aggiuntivo per i seguenti PARAGRAFI (BARRARE I PRESCELTI) DEL PRESENTE ATTO SI CHIEDE COPIA AUTENTICA? (SI/NO)	A	D F
SI CONCEDE ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO? (SI/NO)	SI	
	NO	
DATA DI COMPILAZIONE	23/10/2003	

FIRMA DEL/DEI RICHIEDENTE/I

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA	2003A00200	
C.C.I.A.A. DI	MILANO	COD. 15
IN DATA	21 OTT. 2003	IL/I RICHIEDENTE/I SOPRAINDICATO/I HA/HANNO PRESENTATO A ME SOTTOSCRITTO
LA PRESENTE DOMANDA, CORREDATA DI N.		FOGLI AGGIUNTIVI, PER LA CONCESSIONE DEL BREVETTO SOPRA RIPORTATO.
N. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE		
IL DEPOSITANTE	L'UFFICIALE ROGANTE CORTONESI MAURIZIO	



PROSPETTO MODULO A
DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

2003A002084

DATA DI DEPOSITO:

27 OTT 2003

A. RICHIEDENTE/I COGNOME E NOME O DENOMINAZIONE, RESIDENZA O STATO:
POLIMERI EUROPA S.p.A. - BRINDISI Via E. Fermi, 4

C. TITOLO

PROCEDIMENTO PER PRODURRE 1-OTTENE DA BUTADIENE IN PRESENZA DI CATALIZZATORI AL TITANIO

SEZIONE

CLASSE

SOTTOCLASSE

GRUPPO

SOTTOGRUPPO

E. CLASSE PROPOSTA

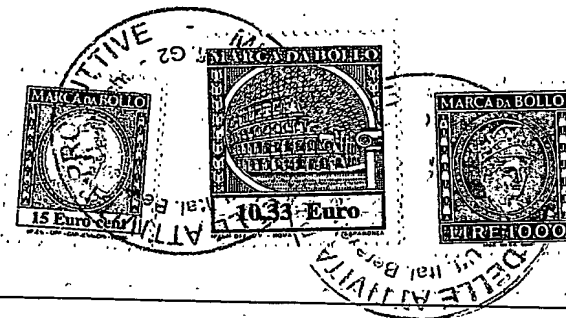
C

07

C

O. RIASSUNTO

Si descrive un metodo di preparazione di 1-ottene a partire da butadiene, in cui in un primo stadio (a) si effettua la bis-idrodimerizzazione del butadiene a 1,7-ottadiene in presenza di un catalizzatore a base di palladio addizionato di una o più fosfine monodentate trisostituite, in un solvente polare aprotico; in un secondo stadio (b) si effettua l'idrogenazione catalitica parziale di 1,7 ottadiene a 1-ottene in presenza di un composto di titanio attivato con uno o più metalloalchili del 13° gruppo (scelti cioè tra boro, alluminio, gallio, indio).



P. DISEGNO PRINCIPALE

FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I

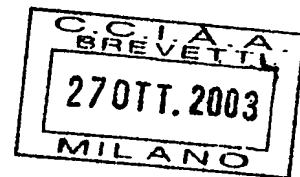
Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE

"Procedimento per produrre 1-ottene da butadiene in presenza di catalizzatori al titanio"

POLIMERI EUROPA S.p.A.

Via E. Fermi, 4 BRINDISI

DESCRIZIONE



2003A002084


Handwritten signature

La presente invenzione riguarda un procedimento per la preparazione di 1-ottene da butadiene in due passaggi, più esattamente un primo stadio di bis-idrodimerizzazione catalitica del butadiene a 1,7-ottadiene in presenza di un donatore di idrogeno, in un solvente polare aprotico, ed un secondo stadio di riduzione parziale e selettiva di 1,7-ottadiene con idrogeno a 1-ottene in presenza di un sistema catalitico comprendente un composto del titanio attivato con un metallo alchile del 13° gruppo.

1-ottene trova vasta applicazione nel campo della produzione del polietilene lineare a bassa densità (LLDPE), un copolimero ottenuto a partire da etilene e 1-olefine C₄-C₈ come comonomeri, in quanto impartisce migliori caratteristiche meccaniche e di saldabilità al manufatto. Inoltre trova applicazione nel campo dei plastificanti previa idroformilazione, riduzione ad alcoli lineari ed esterificazione.

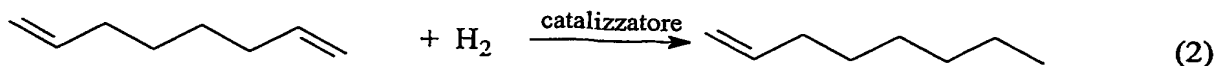
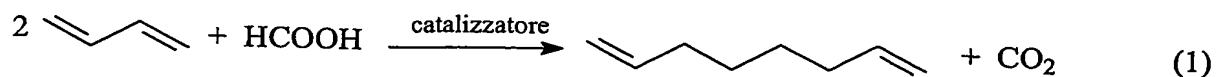
La sintesi di 1-ottene a partire da butadiene è conosciuta nello stato dell'arte.

In alcuni brevetti è descritta la sintesi di 1-ottene da butadiene mediante un procedimento a tre stadi. In US-A-5,030,792 in un primo passaggio si realizza la telomerizzazione catalitica di butadiene con acido acetico per dare 2,7-ottadienil acetato; quest'ultimo in un secondo stadio è idrogenato ad acetato di n-ottile il quale, a sua volta, in un terzo stadio, è pirolizzato a 1-ottene. Questo tipo di processo è penalizzato dall'elevato numero di stadi di reazione, ed è inoltre caratterizzato da problemi di corrosione dei comuni materiali legati all'impiego dell'acido acetico.



WO 92/10450 descrive la telomerizzazione catalitica di butadiene con un alcole come metanolo o etanolo per dare 2,7-ottadienilettere. Quest'ultimo in un secondo stadio è idrogenato ad ottilettere il quale, a sua volta, in un terzo stadio, è pirolizzato a 1-ottene. Anche questo tipo di processo, pur evitando l'impiego di acidi carbossilici corrosivi, è penalizzato dall'elevato numero degli stadi di reazione e da una selettività globale inferiore.

Infine WO 03/31378 descrive la sintesi di 1-ottene in due soli passaggi a partire da butadiene secondo lo schema di equazioni (1) e (2)



Nel primo stadio del processo descritto si realizza la bis-idrodimerizzazione catalitica di butadiene ad 1,7-ottadiene con un agente riducente come acido formico. Nel secondo stadio si realizza l'idrogenazione catalitica parziale di 1,7 ottadiene ad 1-ottene.

Il processo descritto in WO 03/31378 sebbene abbia il vantaggio, rispetto ai processi precedenti, di ridurre a due il numero di stadi necessari per produrre 1-ottene da butadiene, soffre di numerosi inconvenienti ed in particolare della necessità di impiegare, sia nel primo che nel secondo stadio, elevate quantità di costosi metalli nobili come catalizzatori.

Il primo stadio del processo di WO 03/31378 è realizzato secondo una reazione nota nella letteratura, ossia la bis-idrodimerizzazione del butadiene in presenza di acido formico e catalizzatori a base di palladio e fosfine. La reazione descritta è in tutti i casi scarsamente

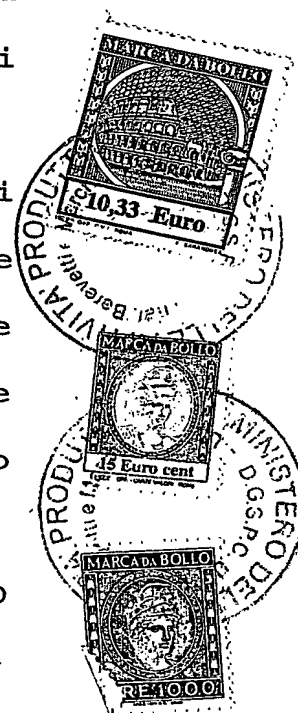
selettiva, con formazione di miscele di 1,6-ottadiene e 1,7-ottadiene o di 1,3,7-ottatriene, inoltre le rese e l'efficienza catalitica sono basse.

Inoltre risulta necessario impiegare elevate quantità di catalizzatore, con rapporti molari tra il butadiene ed il palladio compresi fra circa 1000 e 2000, che pongono il problema del costo e del recupero del catalizzatore. Se si diminuisce la concentrazione del catalizzatore a valori inferiori la selettività ad 1,7-ottadiene diminuisce.

Da quanto sopra riportato appare la necessità di un procedimento più efficiente di idrodimerizzazione del butadiene, che consenta di raggiungere elevate conversioni e selettività ad 1,7-ottadiene anche operando con ridotte concentrazioni di metallo nobile.

Il secondo stadio del processo descritto in WO 03/31378 consiste nell'idrogenazione parziale di 1,7-ottadiene ad 1-ottene. La reazione, così come descritta in WO 03/31378, cioè condotta con un catalizzatore supportato a base di rutenio in fase eterogenea, soffre di una estremamente bassa attività del catalizzatore. Infatti vi sono richiesti tempi di reazione molto lunghi, dell'ordine di oltre 24 ore, per ottenere una conversione del 1,7-ottadiene del

4/31



70% ed una selettività ad 1-ottene del 60%, ed inoltre non evita la formazione di olefine isomere. Anche in questo caso la quantità di catalizzatore impiegato (ossia rutenio supportato) è decisamente elevata, a motivo della bassa attività catalitica del catalizzatore utilizzato.

g31

Anche per questo stadio è quindi sentita l'esigenza di una più efficiente e più selettiva riduzione parziale del 1,7-ottadiene, pur operando con basse quantità di catalizzatore.

E' stato ora trovato un procedimento per la preparazione di 1-ottene a partire da butadiene che supera gli inconvenienti soprariportati.

In accordo con ciò, la presente invenzione riguarda un procedimento in due stadi per la preparazione di 1-ottene a partire da butadiene che comprende:

** un primo stadio (a) in cui si effettua la bis-idrodimerizzazione del butadiene a 1,7-ottadiene in presenza di un catalizzatore a base di palladio addizionato di una o più fosfine monodentate trisostituite, il rapporto molare palladio/fosfina essendo compreso fra 3 e 50, più preferibilmente compreso fra 5 e 30, in un solvente polare aprotico opzionalmente addizionato di una base organica; il

suddetto primo stadio essendo condotto in presenza di un donatore d'idrogeno, preferibilmente acido formico, preferibilmente in rapporto stechiometrico 1:2 molare rispetto al butadiene;

** un secondo stadio (b) in cui si effettua l'idrogenazione catalitica parziale di 1,7 ottadiene, recuperato al termine del primo stadio, a 1-ottene; la suddetta idrogenazione essendo condotta sotto pressione d'idrogeno o miscele d'idrogeno ed azoto, in presenza di un catalizzatore;

il suddetto processo essendo caratterizzato dal fatto che nello stadio (b) il catalizzatore è scelto tra i composti di titanio in presenza di attivatori scelti tra uno o più metalloalchili del 13° gruppo (scelti cioè tra boro, alluminio, gallio, indio).

Per quanto riguarda il primo stadio (a), ossia la bis-idrodimerizzazione del butadiene ad 1,7-ottadiene, il catalizzatore a base di palladio è preferibilmente scelto tra i carbossilati di palladio, ancor più preferibilmente è scelto tra palladio pivalato e $\text{Pd}(\text{acetato})_2$. Per quanto concerne la fosfina, tipici esempi sono trifenilfosfina, tri(o-tolil)fosfina, (3-sulfonatofenil) difenilfosfina, tricicloesil fosfina, trimetil fosfina, trietil fosfina, triisopropil

fosfina, tributil fosfina, e le fosfine miste metil difenil fosfina, dimetilfenil fosfina, singolarmente o in combinazione fra di loro. Preferita è la trifenilfosfina.

Sempre per quanto concerne il primo stadio, tipici esempi di solvente polare aprotico sono le ammidi disostituite, ad esempio la dimetilformammide, oppure le uree cicliche disostituite, ad esempio dimetil etilen urea o dimetil propilen - urea e relative miscele.

Per quanto concerne la base organica, tipici esempi sono le piridine, le N-alchilmorfoline, le trialchilammine. Nella forma di attuazione preferita la base organica è la trietilammina.

Il primo stadio viene condotto in presenza di un donatore d'idrogeno, preferibilmente in rapporto stechiometrico 1:2 molare rispetto al butadiene, vedi equazione (1), o leggermente inferiore. Preferibilmente il donatore di idrogeno è acido formico.

Il butadiene è impiegato in rapporto ponderale iniziale da 1:10 a 10:1 rispetto al solvente, più preferibilmente da 1:5 a 5:1.

Il rapporto molare fra la base organica, ad esempio trietilammina, ed il donatore di idrogeno, ad

esempio acido formico, può variare fra 0 e 1.5, più preferibilmente fra 0.2 e 1.3, ed ancora più preferibilmente fra 0.4 e 0.8.

La reazione è condotta a temperature fra 50 e 120°C, preferibilmente fra da 70 a 100°C, preferibilmente in pressione di azoto compresa fra 0.5-2 MPa, più preferibilmente fra 0.8 e 1.5 MPa.

Indicativamente la durata della reazione dello stadio (a) è compresa fra 10 e 180 minuti, più preferibilmente fra 15 e 120 minuti.

Secondo il procedimento sopradescritto, nel primo stadio è possibile migliorare la selettività a 1,7 ottadiene pur in presenza di una ridottissima quantità di catalizzatore, ad esempio tale che il rapporto molare iniziale butadiene/palladio sia compreso fra 5.000 e 1.000.000, preferibilmente sia compreso fra 20.000 e 200.000, senza penalizzare significativamente la conversione del butadiene, che si mantiene elevata.

Al termine del primo stadio, il prodotto di reazione 1,7-ottadiene può essere recuperato secondo tecniche convenzionali. Più in particolare, in una realizzazione preferita dell'invenzione, il prodotto di reazione, dopo il recupero del butadiene, viene separato per smiscelazione, sfruttando il fatto che

438



1,7-ottadiene non è miscibile in tutti i rapporti nel solvente prescelto, ad esempio la dimetilformammide, mentre la fase inferiore, comprendente solvente, eventuale base organica e catalizzatore, può essere riciclata alla reazione. La fase superiore idrocarburica, costituita prevalentemente da 1,7-ottadiene, può essere purificata dai residui non idrocarburici per lavaggio con acqua; il 1,7-ottadiene viene successivamente purificato con metodi convenzionali, ad esempio per distillazione.

gm

Secondo un aspetto dell'invenzione il biossido di carbonio, co-prodotto in quantità stechiometrica quando si impiega acido formico come agente donatore di idrogeno, può essere idrogenato nuovamente ad acido formico con idrogeno, per poi essere riciclato alla reazione. L'idrogenazione del biossido di carbonio ad acido formico è ad esempio condotta come descritto in *Nature*, vol 368, marzo 17 1994, pag. 231.

Operando secondo il processo oggetto dell'invenzione, il secondo stadio del processo, cioè l'idrogenazione catalitica parziale di 1,7 ottadiene a 1-ottene, è condotta in presenza di un catalizzatore costituito da un composto di titanio,

attivato con uno o più metalloalchili del 13° gruppo (scelti cioè tra boro, alluminio, gallio, indio).

Preferibilmente il metalloalchile è un alluminioalchile.

Composti di titanio adatti allo scopo sono i tetraalcoolati di formula generale $Ti(OR)_4$, dove $R = CH_3, C_2H_5$, propile, isopropile, butile, isobutile, t-butile, Ph o i complessi di formula generale $(Cp)_nTiX_m$ dove Cp=ciclopentadienile, $n+m=4$, $n=1$ o 2 ; $X = Cl, Br, CH_2Ph, N(R)_2$, o OR, dove R ha il significato sopra descritto. Più preferibilmente sono usati i composti di titanio sono scelti tra $Ti(OtBu)_4$, $Ti(EtO)_4$ e Cp_2TiCl_2 .

Alluminioalchili adatti allo scopo sono gli alluminiotrialchili e gli alchil allumossani, ad esempio $Al(CH_3)_3$ (TMA), $Al(CH_2CH_3)_3$ (TEA), $Al(CH_2CH_2(CH_3)_2)_3$ (TIBA), $AlH(CH_2CH_2(CH_3)_2)_2$ (DIBAH) e metilalluminossano (MAO).

In una forma di attuazione preferita, la reazione di idrogenazione è eseguita in soluzione di solventi idrocarburici. Preferibilmente il solvente idrocarburico è scelto tra quelli in cui il catalizzatore e relativo attivatore sono entrambi solubili. A mero titolo d'esempio i solventi adatti all'idrogenazione sono gli idrocarburi alifatici: da

C₅ a C₁₄, gli idrocarburi cicloalifatici da C₅ a C₁₂, gli idrocarburi aromatici o alchilaromatici da C₆ a C₁₂ o loro miscele.

Quando è impiegato un solvente, il diene è contenuto nel solvente nel rapporto fra 5 e 90% in peso, più preferibilmente fra 10 e 80% in peso.

Il catalizzatore è aggiunto alla reazione in rapporto molare rispetto al diene compreso fra 1/100 e 1/100.000, preferibilmente fra 1/1.000 e 1/10.000, mentre l'attivatore è impiegato in rapporto molare rispetto al catalizzatore compreso fra 1/1 e 10.000/1, più preferibilmente tra 1/1 e 2000/1.

La reazione è generalmente condotta ad una temperatura compresa fra 0°C e 150 °C, preferibilmente fra 50°C e 120°C. Questo intervallo rappresenta il campo di temperature nel quale il sistema catalitico presenta il minimo di attività di isomerizzazione del doppio legame compatibile con una buona velocità di reazione.

La reazione è generalmente condotta sotto pressione d'idrogeno o miscele d'idrogeno ed azoto, preferibilmente in presenza di solo idrogeno, ad una pressione compresa fra 0.05 e 10 MPa, preferibilmente fra 0.1 e 3 MPa.

Il tempo di reazione è compreso fra 1 e 400 minuti, più preferibilmente fra 5 e 120 minuti.

Per limitare la reazione consecutiva di idrogenazione di 1-ottene a ottano, la reazione è preferibilmente condotta a conversione parziale di 1,7-ottadiene inferiore a 80%, preferibilmente compresa fra 40 e 60%.

Quando il valore della conversione è compreso in questo intervallo si ottengono selettività ad 1-ottene generalmente comprese fra 75 e 90%. Inoltre operando secondo l'invenzione, gli altri isomeri di 1-ottene e di 1,7-ottadiene risultano normalmente assenti, o comunque si formano con una selettività globale generalmente inferiore al 2%.

La presente invenzione sarà ora descritta in dettaglio per mezzo di alcuni esempi.

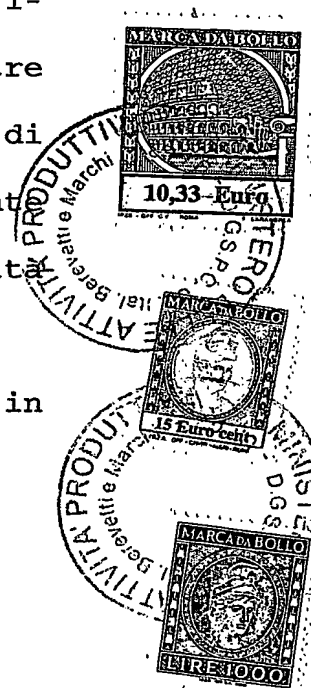
ESEMPI

Sintesi di 1,7-ottadiene

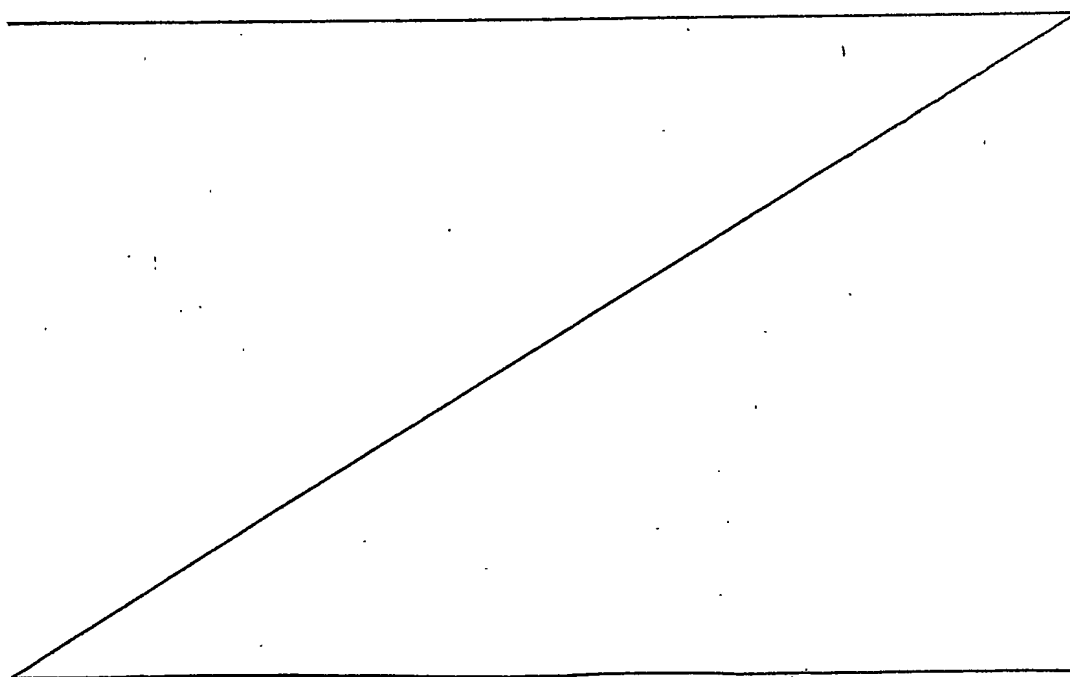

Esempi da 1 a 5

In un'autoclave di Hastelloy C di 300 ml di volume, dotata di un sistema per l'agitazione meccanica e di un sistema per il riscaldamento, sono posti, nell'ordine indicato e nelle quantità specificate in Tabella 1 o di seguito, 45 ml di dimetilformammide (DMF) come solvente, 15 ml di trietilammina, acido

g/31



formico (concentrazione 99% peso) in quantità stechiometrica (0,5 moli/mole) rispetto al butadiene, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ come catalizzatore e trifenilfosfina come legante. Infine, con l'autoclave chiusa, si addizionano 20 g di butadiene. Si pressurizza l'autoclave con azoto a 0,1 MPa e si inizia il riscaldamento alla temperatura di 90°C per 90 minuti. Alla fine si raffredda l'autoclave, si tratta il contenuto con acqua e bicarbonato di sodio e si estrae con cicloesano. I prodotti sono quantificati per gas cromatografia con il metodo dello standard interno. La conversione del butadiene e le selettività riferite al butadiene convertito sono riportate in Tabella 1.



	Rapporto molare PPh ₃ /Pd	Rapporto molare BD/Pd	Conv. % BD	Sel.%, 1,6- ottadiene	Sel.% 1,7- ottadiene
Esempio 1 comparativo	2	2128	77	21	77
Esempio 2	19	1627	82	9	89
Esempio 3 comparativo	2	22457	46	17	83
Esempio 4	10	22258	77	10	90
Esempio 5	21	23526	61	10	89

TABELLA 1

La tabella 1 molto chiaramente mostra che l'impiego di valori del rapporto molare fosfina/Pd secondo l'invenzione ha come effetto di incrementare la selettività a 1,7-ottadiene e rende altresì possibile l'impiego di una ridottissima quantità di catalizzatore senza penalizzare significativamente la conversione del butadiene, che si mantiene elevata.


Infatti a parità di rapporto BD/Pd (esempio comparativo 1 vs. esempio 2, e esempio comparativo 3 vs. esempi 4 e 5) l'aumento del rapporto molare PPh₃/Pd consente di avere una migliore resa ed una più alta selettività.

Idrogenazione 1,7-ottadiene a 1-ottene

Esempi da 6 a 10

In un pallone di vetro di 250 ml di volume, messo sotto Argon, sono posti, nell'ordine indicato e

nella tipologia e quantità specificate in Tabella 2 o di seguito 100 ml di toluene come solvente, la quantità di 1,7-ottadiene (1,7-OD) tale da raggiungere il rapporto 1,7-OD/catalizzatore desiderato, 0.03 mmoli di catalizzatore, l'attivatore ed infine il catalizzatore di titanio, nell'ordine. Si lascia a contatto per circa 30 minuti in atmosfera inerte, poi il tutto è trasferito in un'autoclave di Hastelloy C di 300 ml di volume, dotata di mezzi per lo scambio di calore ed un sistema d'agitazione meccanica, lasciando una leggera sovrappressione di argon. Si riscalda l'autoclave alla temperatura desiderata (vedi Tabella 2) poi si immette l'idrogeno alla pressione di 2 MPa e si collega l'autoclave ad un sistema di ripristino dell'idrogeno consumato. A tempi prefissati si preleva un campione rappresentativo del contenuto dell'autoclave sottoponendolo ad analisi gas cromatografica, mediante il metodo dello standard interno, per la determinazione del 1,7-ottadiene residuo, del prodotto 1-ottene, del co-prodotto 1-ottano e degli isomeri dienici e monoenici. Le selettività sono riferite al 1,7-ottadiene convertito. I risultati sono riportati in Tabella 2.



Esempio n°	Catalizzatore /Attivatore	Rapporti molari		T,	t,	conv.	sel.	sel.	sel.
		Cataliz./ attivatore	1,7-OD/ Catalizz.	°C	min	% 1,7-OD	%, 1- Ottene	%, Ottano	%, isomer i
6	(Cp) ₂ TiCl ₂ /DIBAH	1/24	2945	50	10	2%	100%	2%	0%
				50	30	16%	92%	9%	0%
				50	60	43%	82%	19%	0%
				50	120	70%	67%	33%	0%
7	(Cp) ₂ TiCl ₂ /MAO	1/47	3290	50	10	35%	85%	15%	0%
				50	30	60%	75%	26%	0%
				50	60	79%	59%	41%	0%
8	(Cp) ₂ TiCl ₂ /TIBA	1/50	3470	53	5	20%	98%	10%	0%
				51	15	37%	88%	16%	0%
				50	35	54%	79%	24%	0%
				50	95	67%	70%	32%	0%
9	Ti(tButO) ₄ /TIBA	1/14	3459	50	15	24%	87%	11%	2%
				50	45	46%	80%	19%	1%
				50	90	64%	71%	28%	1%
				50	150	73%	64%	34%	2%
10	Ti(EO) ₄ /MAO	1/100	3459	63	5	44%	82%	17%	0%

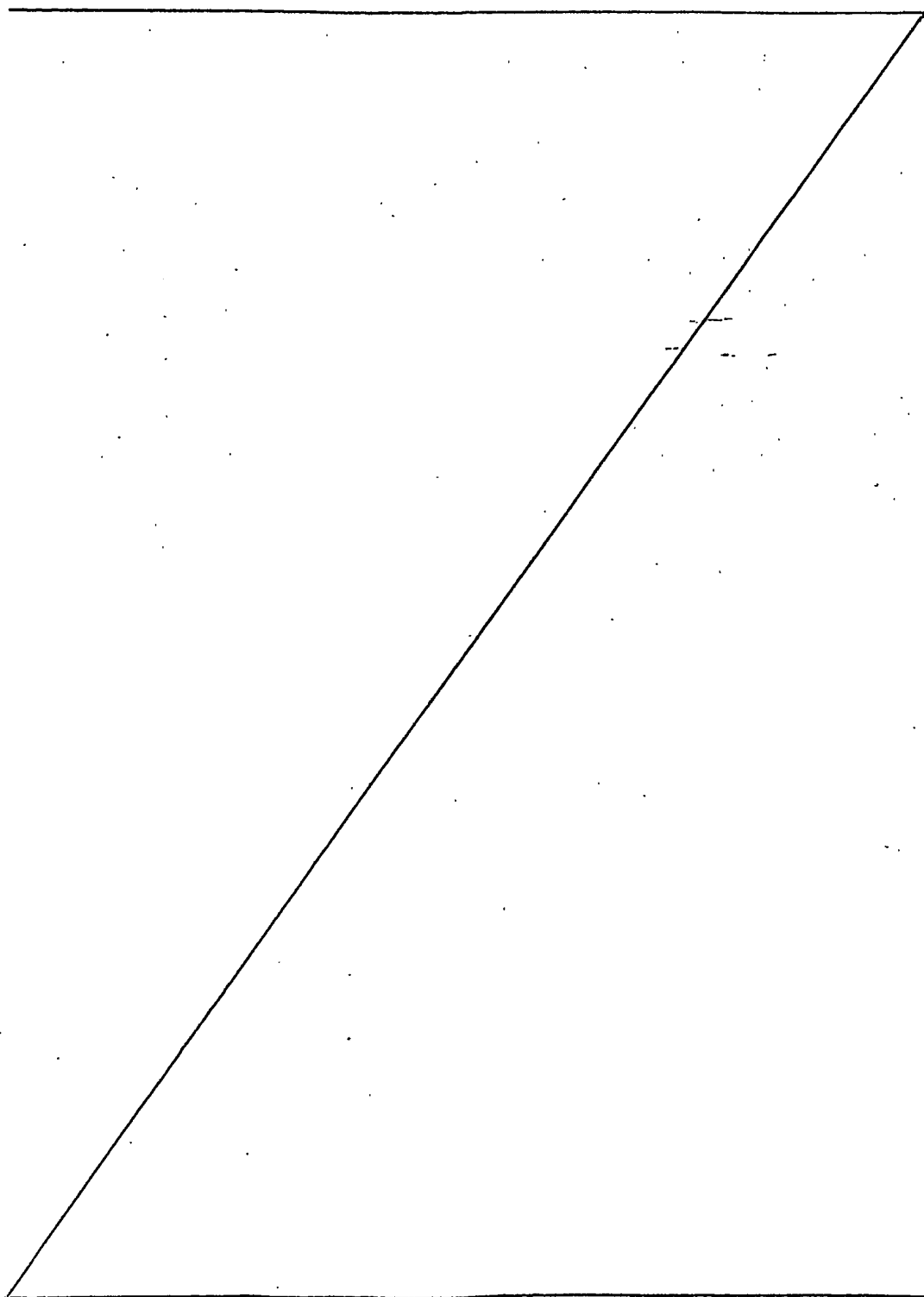
tBut = C(CH₃)₃, Et = C₂H₅, Cp=ciclopentadienile, TIBA = Al(CH₂CH₂(CH₃)₂)₃, DIBAH = AlH(CH₂CH₂(CH₃)₂)₂, MAO = metilalluminossano

TABELLA 2

La Tabella 2 chiaramente mostra che, operando secondo l'invenzione, la riduzione parziale di ottadiene



ad 1-ottene avviene in assenza o con livelli di
isomerizzazione estremamente bassi.



4/31

RIVENDICAZIONI

1. Procedimento in due stadi per la preparazione di 1-ottene a partire da butadiene che comprende:

** un primo stadio (a) in cui si effettua la bis-idrodimerizzazione del butadiene a 1,7-ottadiene in presenza di un catalizzatore a base di palladio addizionato di una o più fosfine monodentate trisostituite, il rapporto molare palladio/fosfina essendo compreso fra 3 e 50, in un solvente polare aprotico opzionalmente addizionato di una base organica; il suddetto primo stadio essendo condotto in presenza di un donatore d'idrogeno;

** un secondo stadio (b) in cui si effettua l'idrogenazione catalitica parziale di 1,7 ottadiene, recuperato al termine del primo stadio, a 1-ottene; la suddetta idrogenazione essendo effettuata sotto pressione d'idrogeno o miscele d'idrogeno ed azoto, in presenza di un catalizzatore;

il suddetto processo essendo caratterizzato dal fatto che nello stadio (b) il catalizzatore è scelto tra i composti di titanio in presenza di attivatori scelti tra uno o più metalloalchili del 13° gruppo costituito.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nel primo stadio il rapporto molare palladio/fosfina è compreso fra 3 e 50, preferibilmente da 5 a 30.

3. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nel primo stadio il donatore d'idrogeno è l'acido formico.

4. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il donatore d'idrogeno è in rapporto stechiometrico 1:2 molare rispetto al butadiene.

5. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui il catalizzatore a base di palladio è scelto tra i carbossilati di palladio.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5, in cui il carbossilato di palladio è $\text{Pd}(\text{acetato})_2$.

7. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nel primo stadio il solvente polare aprotico è scelto tra ammidi disostituite ed uree cicliche disostituite.

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui l'ammide disostituita è la dimetilformammide.

9. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui le uree cicliche disostituite sono scelte tra dimetil etilen urea e dimetil propilen urea.

10. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nel primo stadio la base organica è la trietilammina.

6/31

11. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la temperatura del primo stadio è fra 50 e 120°C.

12. Procedimento secondo la rivendicazione 11, in cui la temperatura del primo stadio è tra 70 e 100°C.

13. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui nel primo stadio il rapporto molare tra base organica e donatore di idrogeno è da 0 a 1.5.

14. Procedimento secondo la rivendicazione 13, in cui il rapporto molare tra base organica e donatore di idrogeno è da 0.2 e 1.3.

15. Procedimento secondo la rivendicazione 14, in cui il rapporto molare tra base organica e donatore di idrogeno è da 0.4 e 0.8.

16. Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui la idrogenazione selettiva di 1,7 ottadiene a ottene viene effettuata nel secondo stadio presenza di un sistema catalitico comprendente uno o più catalizzatori scelti tra composti di titanio ed uno o più attivatori scelti tra gli alluminioalchil e gli alluminossani.

17. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il rapporto molare tra catalizzatore e 1,7 ottadiene è da 1/100 a 1/100.000, preferibilmente fra 1/1.000 e 1/10.000.

431



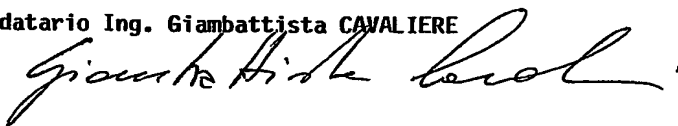
18. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il rapporto molare tra attivatore e catalizzatore è da 1/1 e 10.000/1, preferibilmente tra 1/1 e 2000/1.

19. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il secondo stadio è condotto ad una temperatura compresa fra 0°C e 150 °C, preferibilmente fra 50° e 120°C.

20. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui il composto di titanio è scelto tra $\text{Ti}(\text{OtBut})_4$, $\text{Ti}(\text{EtO})_4$ e Cp_2TiCl_2 .

21. Procedimento secondo la rivendicazione 16, in cui l'attivatore è scelto tra MAO (metilalluminossano), TIBA (alluminotriisobutile), DIBAH (diisobutilalluminoidruro), TMA (trimetilalluminio), TEA (trietylalluminio).

Il Mandatario Ing. Giambattista CAVALIERE



27 OTT. 2003



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.